

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-021418

(43)Date of publication of application : 08.02.1983

(51)Int.Cl.

C08G 59/40  
C08G 59/68

(21)Application number : 56-118433

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 30.07.1981

(72)Inventor : HAYASE SHUJI  
SUZUKI SHIYUICHI

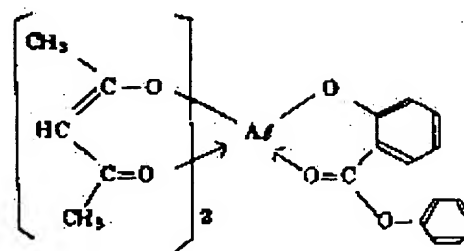
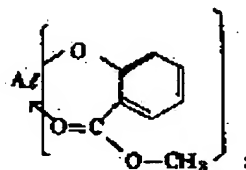
## (54) EPOXY RESIN COMPOSITION

## (57)Abstract:

PURPOSE: An epoxy resin composition, containing an aluminum complex having a salicylic ester derivative as a ligand and an organosilicon compound having silanol hydroxyl groups, etc. as a catalyst, having improved storage stability, and capable of giving a cured article having improved electrical characteristics even at a low temperature.

CONSTITUTION: An epoxy resin composition prepared by incorporating (A) an aluminum complex having at least one salicylic ester derivative as a ligand, e.g. the compounds of formulas I, II, etc., and (B) 0.01W5pts.wt., based on 100pts.wt. epoxy resin, organosilicon compound having silanol hydroxyl or hydrolyzable groups, preferably diphenylsilanediol, as a catalyst in an amount of 1W5 equivalents silanol hydroxyl or hydrolyzable groups in the component (B) based on one mole aluminum complex of the component (A).

EFFECT: A high catalytic ability even at a relatively low temperature and good compatibility with other materials, convenient for preparing solventless varnishes.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (CPIC)

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—21418

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 G 59/40  
59/68

識別記号

庁内整理番号  
6958—4 J  
6958—4 J

⑬ 公開 昭和58年(1983) 2月 8日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑭ エポキシ樹脂組成物

⑮ 特 願 昭56—118433

⑯ 出 願 昭56(1981) 7月30日

⑰ 発 明 者 早瀬修二

川崎市幸区小向東芝町1 東京芝  
浦電気株式会社総合研究所内

⑱ 発 明 者 鈴木脩一

川崎市幸区小向東芝町1 東京芝  
浦電気株式会社総合研究所内

⑲ 出 願 人 東京芝浦電気株式会社

川崎市幸区堀川町72番地

⑳ 代 理 人 弁理士 則近憲佑 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

エポキシ樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(a)  
① 少なくとも1種のサリチル酸エステル誘導体  
を配位子とするアルミニウム錯体、

(b)  
② シラノール性水酸基または加水分解性基を有  
する有機ケイ素化合物、および、

(c)  
③ エポキシ樹脂  
からなることを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、エポキシ樹脂組成物、特に貯蔵安定  
性の優れたエポキシ樹脂組成物に関する。

従来、エポキシ樹脂の硬化に使用される触媒と  
しては、(1)アミン類、イミダゾール類、(2)ホウ素  
錯体又はオニウムイオン錯塩(例えば、 $\text{BF}_3 \cdot \text{モノ}$   
 $\text{エチルアミン}$ 、 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 、 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_3$ 、 $\text{PF}_5 \cdot \text{SPh}_3$ 等)、  
(3)金属アルコラート(例えば、 $\text{Al}(\text{OR})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{OR})_3$   
等；Rはアルキル基)などが知られている。

しかし、これらの組成物にはそれぞれ次のよう

な欠点があり、実用化に際しては問題がある。す  
なわち(1)のアミン類、イミダゾール類に関しては、  
硬化物の高温での電気的特性が悪く、かつ高温で  
の変色が大きい。またアミン類は人体に有害で、  
取扱いがむずかしい。

(2)のルイス酸に関しては、硬化物の高温での電  
気的特性が悪く、さらに腐食、電蝕などに問題が  
ある。さらに、(3)の金属アルコラートにおいては  
樹脂組成物の触媒活性安定性が劣るという欠点が  
ある。

本発明者らは、すでに、エポキシ樹脂組成物に  
おけるこれらの欠点を解消するため、アルミニ  
ウム錯体—シラノール化合物または、アルミニウ  
ム錯体—加水分解性ケイ素化合物系触媒を用いた  
エポキシ樹脂組成物を提案しているが(特開昭  
56—4625号公報)、さらに短時間硬化が可能で、  
かつ室温におけるポットライフの長いエポキシ樹  
脂硬化触媒につき様々な検討した結果、本発明を完  
成するに至ったものである。

即ち、本発明の目的は、(1)安定性が高く、しか

も従来の触媒に比し、比較的低温で高い触媒能を示す。(2)樹脂組成物を調製した場合に他の材料との相溶性がよい、(3)比較的低温における硬化でも、優れた電気特性の樹脂硬化物を得ることができる、などの特長を有するエポキシ化合物重合用触媒を提供することにある。

本発明のエポキシ樹脂組成物は、

(1)少なくとも一種のサリチル酸エステル誘導体を配位子とするアルミニウム錯体及び

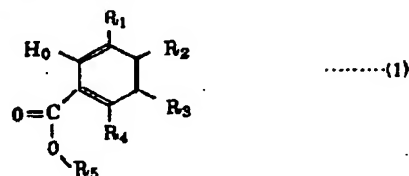
(2)シラノール性水酸基または、加水分解性基を有する有機ケイ素化合物

から成るエポキシ樹脂重合用触媒をエポキシ樹脂に配合することを特徴とするものである。

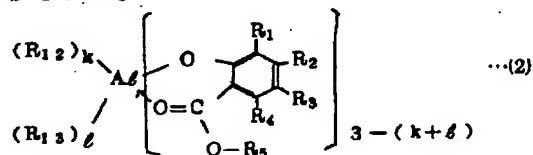
本発明においては、このような触媒の併用によって上記目的を達成するとともに、常温、大気中で安定であり、取扱い保存のための特別な注意や、そのための特別な容器を必要としないため、極めて作業性に優れているという効果をエポキシ樹脂組成物を提供することができるものである。

次に、本発明をより具体的に説明する。

本発明において用いられるアルミニウムと共に錯体を形成するサリチル酸エステル誘導体は、式(1)で表わされるものであり、

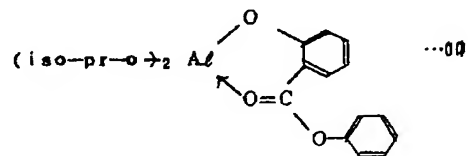
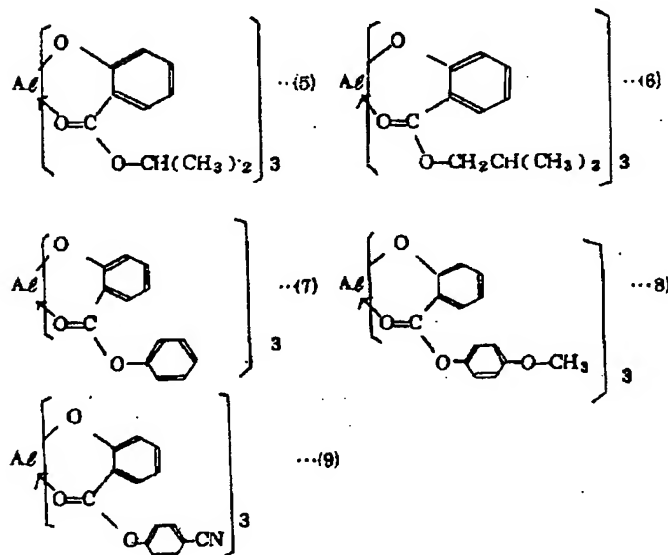
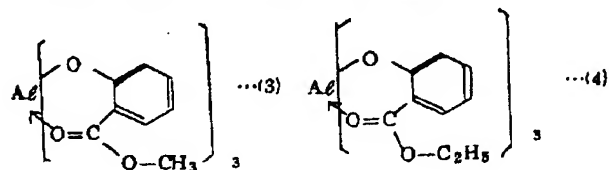


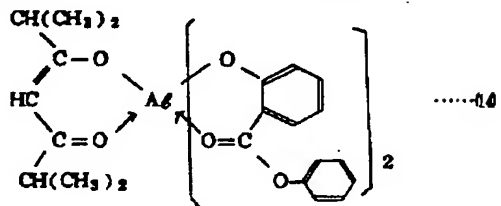
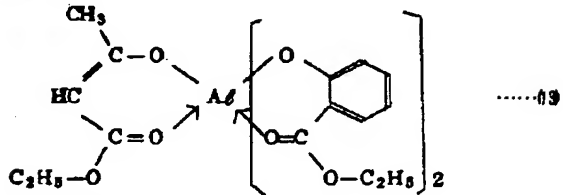
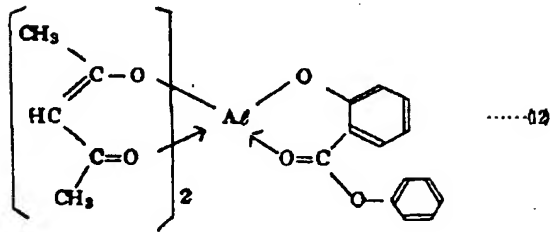
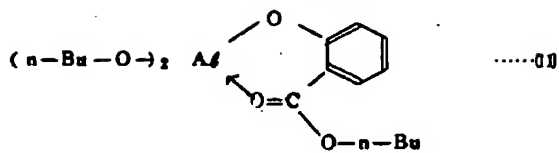
(式中  $R_1 \sim R_4$  は同一でも異なってもよく、水素、ハロゲン、置換もしくは非置換の炭素数1～5のアルキル基、ニトロ基、ニトリル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基等を表わし、 $R_5$  は置換もしくは非置換のフェニル基等を表わす。) このサリチル酸エステル誘導体を配位子とする本発明で用いられるアルミニウム錯体は、次の式(2)で表わされる。



(上式中、 $R_{12}$  と  $R_{13}$  は同一でも異なってもよく、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基などの炭素原子数1～5個のアルコキシ基；フェノキシ基、トリメトキシ基、パラメトキシフェノキシ基などのアリールオキシ基；アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ステアロイルオキシ基、プロピオニル基、イソプロピオニル基、ベンゾイルオキシ基などのアシロキシ基；または、配位子としてのアセチルアセトン、エチルアセテート、サリチルアルデヒド、ジエチルマロネート等を表わす。 $k$  及び  $l$  は0～2の整数で  $k+l$  は2以下である。)

上記のサリチル酸エステル誘導体のアルミニウム錯体のうちで本発明にとってより好ましいものとしては、次のような化合物が挙げられる。



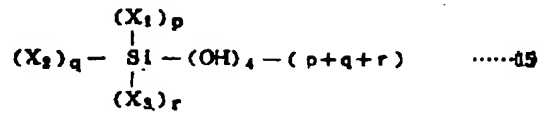


き、本発明にとってより好ましいものとしては、例えばジフェニルシランジオール、トリフェニルシラノール、ジフェニルメチルシラノール、フェニルビニルシランジオール、トリ(パラメトキシフェニル)シラノール、トリアセチルシラノール、ジフェニルエチルシラノール、ジフェニルプロピルシラノール、トリ(パラニトロフェニル)シラノール、フェニルシビニルシラノール、2-ブタニルジフェニルシラノール、2(2-ペンタニル)フェニルシラノール、フェニルシプロピルシラノール、パラメチルベンジルジメチルシラノール、トリエチルシラノール、トリメチルシラノール、トリプロピルシラノール、トリブチルシラノール、トリイソブチルシラノールがあげられる。

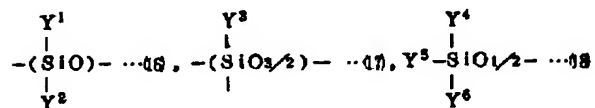
また、本発明に用いるオルガノシロキサンは、下記の式(8)で表わされる二官能性単位及び/又は下記の式(9)で表わされる三官能性単位から成り、そのシロキサン鎖の末端が下記の式(8)で表わされる一官能性単位により封じられたものであって、

本発明の触媒系を構成するシラノール性水酸基を有する有機ケイ素化合物としては、以下に説明するオルガノシラン、及びオルガノシロキサンがある。

本発明に用いるオルガノシランは、一般式(5)



(上式中、 $\text{X}_1, \text{X}_2$  及び  $\text{X}_3$  は同一でも異なってもよく、炭素原子数1~5個のアルキル基；フェニル基、トリル基、パラメトキシフェニル基、パラニトロフェニル基、パラクロルフェニル等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、パラメトキシベンジル基、パラメチルベンジル基等のアラルキル基；ビニル基、アリル基、プロベニル基、ブタニル等のアルケニル基；又はアセチル基、ベンゾイル基、トリフルオロアセチル基等のアシル基などを表わす。 $p, q$  及び  $r$  は、0~3の整数で、 $p+q+r$  は3以下である。)で表わすことがで

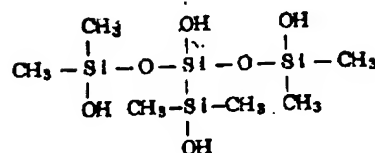
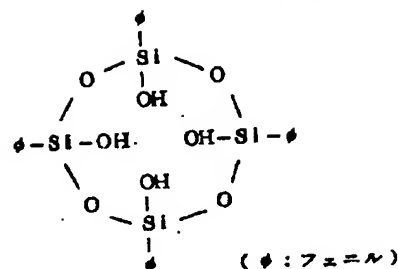


(上式中、 $\text{Y}^1, \text{Y}^2, \text{Y}^3, \text{Y}^4, \text{Y}^5$  及び  $\text{Y}^6$  は同一でも異なってもよく、水酸基；炭素原子数1~5個のアルキル基；フェニル基、トリル基、パラメトキシフェニル、パラクロルフェニル、パラニトロフェニル等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、パラメトキシベンジル基、パラメチルベンジル等のアラルキル基；ビニル基、アリル基、プロベニル基、ブタニル基等のアルケニル基；アセチル基、ベンゾイル基、トリフルオロアセチル基等のアシル基などを表す。)特に、構成単位の少なくとも一つが、シラノール性水酸基を少なくとも一つ含むものである。

上記オルガノシロキサンのうち、重合度が50以下で、シラノール水酸基当量が1000以下のものが本発明に適し、更には50~500であるものが好ましく、具体例としては、1, 3-ジヒドロ

キシ-1,3-ジメチル-1,3-ジフェニルジシロ  
 1,5-ジヒドロキシ-1,3,5-トリメチル-1,  
 3,5-トリフェニルトリシロキサン,1,7-ジヒ  
 ドロキシ-1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,  
 7-テトラフェニルテトラシロキサン,1,3,ジヒ  
 ドロキシテトラフェニルジシロキサン,1,5-ジ  
 ヒドロキシヘキサフェニルトリシロキサン,1,7  
 -ジヒドロキシオクタフェニルテトラシロキサン,  
 1,5-ジヒドロキシ-3,3-ジメチル-1,1,5,  
 5-テトラフェニルトリシロキサン,1,3-ジヒ  
 ドロキシテトラ(ジメチルフェニル)ジシロキサ  
 ン,1,5-ジヒドロキシヘキサエチルトリシロキサ  
 ン,1,7-ジヒドロキシオクタプロピルテトラシ  
 ロキサン,1,3,5-トリヒドロキシ-3-エチル-1,  
 1,5,5-テトラメチルトリシロキサン,1,5-  
 ジヒドロキシ-1,1,5,5-テトラフェニル-3,  
 3-ジプロピルトリシロキサン,

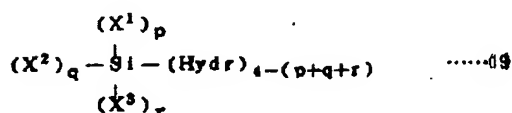
(以下余白)



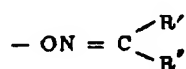
等があり、また SH6018(トーレスリコン(株)製;  
 水酸基当量400,分子量1600のメチルフェニル  
 ポリシロキサン)などの商品名で入手し得るシリ  
 コーン樹脂も使用することができる。

さらに本発明に用いる加水分解性基を有するオル  
 ガノシランは、一般式(9)

(以下余白)



(上式中、Hydrは加水分解性基を意味し、ケ  
 イ素原子に直接した残基で、水の存在下一定温度  
 以上で加水分解してシラノール性水酸基(Si-  
 OH)を生成する残基であり、例えば炭素原子数1  
 ~5個のアルコキシ基;フェノキシ基,トリル  
 オキシ基,パラメトキシフェノキシ基,パラニト  
 ロフェノキシ基,ベンジルオキシ基,パラクロル  
 フェノキシ基等のアリールオキシ基;アセトキシ  
 基,プロピオニルオキシ基,ブタノイルオキシ基,  
 ベンゾイルオキシ基,フェニルアセトキシ基,ホル  
 ミルオキシ基等のアシロキシ基;次式:



(式中、R'とR''は同一でも異なってもよく、炭  
 素原子数1~5個のアルキル基である)で表わさ

れる残基などである。X,X及びXは同一でも異  
 なってもよく、炭素原子数1~5個のアルキル基;  
 フェニル基,トリル基,パラメトキシフェニル基,  
 パラクロルフェニル基,パラニトロフェニル基等  
 のアリール基;ベンジル基,フェネチル基,パラ  
 メトキシベンジル基,パラメチルベンジル基等の  
 アラルキル基;ビニル基,アリル基,プロペニル  
 基,ブタニル基等のアルケニル基又はアセチル基,  
 ベンゾイル基,トリフロロアセチル基等のアシ  
 ル基などを表わす。p,q及びrは、0~3の整数  
 で、p+q+rは3以下である。)で表わされ、上  
 記のオルガノシランのうち、本発明にとってより  
 好ましいものとしては、例えばトリフェニルメ  
 トキシシラン,ジフェニルジメトキシシラン,トリ  
 フェニルエトキシシラン,ジフェニルメチルメ  
 トキシシラン,フェニルビニルメチルメトキシシ  
 ラン,ジフェニルジエトキシシラン,トリ(パラ  
 メトキシフェニル)メトキシシラン,トリアセチ  
 ルメトキシシラン,ジフェニルエチルエトキシシ  
 ラン,ジフェニルプロピルエトキシシラン,ジフェ



等が挙げられ、また Q1-3037 (メトキシ基含量 18 重量%) 等の商品名で入手し得るシリコン樹脂も使用可能である。

本発明のエポキシ樹脂組成物は以上詳述したアルミニウムのサリチル酸エステル誘導体錯体の 1 種又は 2 種以上と、 $\text{SiOH}$  または加水分解性基を有する有機ケイ素化合物の 1 種又は 2 種以上とを、所定の配合比で混合することにより調製される。但し、使用に際して、本発明の触媒の成分であるサリチル酸エステル誘導体のアルミニウム錯体と  $\text{SiOH}$  または加水分解性基を有する有機ケイ素化合物とを別々に同一反応系に添加すること、実質的に本発明の触媒の使用態様であることは言うまでもない。いずれにせよ、最終的な組成物の形態でアルミニウム錯体 1 モル当り、シラノール性水酸基または加水分解性基が 1 当量以上、好ましくは 1~5 当量となるように有機ケイ素化合物を配合することが好ましい。

本発明の触媒系は、エポキシ樹脂を単独で硬化する場合や、酸無水物、ノボラック樹脂等の硬化

剤を使用して硬化させる場合のいずれにも使用することができる。

本発明において使用されるエポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂；トリグリシジルイソシアネート、ヒダントインエポキシ樹脂のような含複素環エポキシ樹脂、水添ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル等の脂肪族系エポキシ樹脂、芳香族、脂肪族もしくは脂環式のカルボン酸とエピクロルヒドリンとの反応によって得られるエポキシ樹脂、スピロ環含有エポキシ樹脂、 $\alpha$ -アリルフェノールノボラック化合物とエピクロルヒドリンとの反応生成物、シアリルビスフェノール化合物とエピクロルヒドリンとの反応生成物等のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂などの多官能性エポキシ化合物があげられる。

本発明の触媒を使用した場合のエポキシ化合物の反応条件は、エポキシ化合物の種類により一概には言えないが、一般に、エポキシ化合物 100 重量部当り 0.001~10 重量部の添加量が普通であり、好ましくは 0.01~5 重量部添加する。本発明の触媒は約 30℃ という比較的低い温度以上で高活性を示すため、反応温度は約 30~200℃ が良く、好ましくは 80~180℃ である。

本発明のエポキシ化合物重合用触媒は、上述のように常温では空気中でも安定で取扱い易く、長期の貯蔵も可能である一方、比較的低温で高活性を示すとの利点があるほか、次のような優れた効果を奏することが確認された。即ち、エポキシ樹脂形材料などに採用した場合には良好な機械的特性を有する樹脂硬化物が得られる。該樹脂硬化物の電気特性は、硬化温度が比較的低いにも拘らず良好である。更に、樹脂組成物を調整する場合には他の材料との相溶性が良く、特に無溶剤プロセスを調整する場合に都合がよい。

以下、本発明の実施例を比較例と共に挙げる。

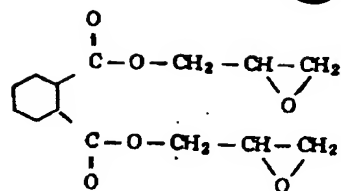
#### 実施例 1~4；比較例 1, 2

下記に記載したエポキシ樹脂、アルミニウム錯体、シラノール性水酸基含有有機ケイ素化合物、および比較例として  $\text{BF}_3$  錯体を表 1 に示した組成 (重量部) に配合して実施例 1~4 および比較例 1, 2 のエポキシ樹脂組成物を調整した。これらの組成物のゲル化時間 (100℃)、および 150℃、8 時間で硬化させた場合の硬化樹脂板の  $\tan \delta$  値を測定し、結果を表 1 にあわせ示した。

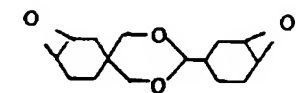
エポキシ樹脂：エポコート 828，同 1001 (商品名，シェル化学社製；ビスフェノール A 型、エポキシ当量 500，分子量 900)，同 152 (フェノールノボラック型、エポキシ当量 172~179)，シエーダイン 540 (商品名，昭和電工 (株) 製；後記式 24 のエポキシ樹脂)、チッソノックス 234 (商品名，チッソ (株) 製；後記式 24 のエポキシ樹脂，エポキシ当量約 140)，同 206 (後記式 24 の脂環式エポキシ樹脂)。

以下 余 白

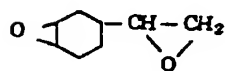




.....23



.....24



.....25

アルミニウム錯体：前記式(4),(6),(7),02の化合物  
シラノール性水酸基含有有機ケイ素化合物：(a)トリフェニルシラノール、(b)メチルジフェニルシラノール、(c)1,5-ジヒドロキシ-1,3,5-トリメチル-1,3,5-トリフェニルトリシロキサン。

(以下余白)

表 1

			実 施 例					比 較 例	
			1	2	3	4	1	2	
エポキシ樹脂	エポコート 828		80	40	20	50	80	80	
	1001		20		30		20	20	
	152			60					
	シノールイン 540				20				
	チソノックス 234				30				
	206					50			
有機化合物	(a)		2			2			
錯体	(b)			3					
	(c)				3				
BP <sub>3</sub>	BP <sub>3</sub> ・モノエチルアミン						3		3
錯体	BP <sub>3</sub> ・ドベリジン								
アルケル	化合物 (4)		3						
シラン	(6)			3					
ニメ	(7)				3				
ニメ	02					3			
ゲル化時間(100℃)	分		60	50	10	20	20	100以上	
ゲル化時間(180℃)	分		3.5	4.6	5.0	4.2	測定不能	測定不能	

#### 実施例5～9：比較例3，4

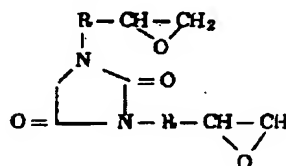
以下に記載するエポキシ樹脂、アルミニウム錯体、加水分解性基含有有機ケイ素化合物、および比較例としてBP<sub>3</sub>錯体を表2に示した組成(重量部)に配合して実施例5～9および比較例3～6のエポキシ樹脂組成物を調整した。これらの組成物のゲル化時間(150℃)、160℃ 10時間で硬化させた場合の硬化樹脂板の厚さおよび室温でのゲル化日数を測定し、その結果も表2にあわせ示した。

エポキシ樹脂：CY-350(商品名、チバ・ガイザー社製；後記式02のヒダントイン系エポキシ樹脂)、エピクロン830(商品名、大日本インキ㈱製；ビスフェノールF型)、エピコート828、式07の水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、チソノックス206。

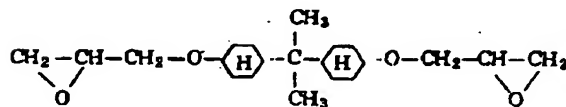
アルミニウム錯体：前記式(7),02,03,04の化合物、およびトリスアセチルアセトナトアルミニウム。

加水分解性基含有有機ケイ素化合物：(d)ジフェニルメトキシシラン、(e)ジフェニルジフェノキシ

シラン、(f)トリフェニルメトキシシラン。



.....26



.....27

(以下余白)

		実 施 例										比 較 例				
		5	6	7	8	9	3	4	5	6						
エポキシ樹脂	CY-350	30	70													
	エポキシ830	10		20												
	エポキシ828	40		30			80	80	80	80						
	化合物 (27)				50											
	チソノタス206	20														
有機ケイ素化合物	エポキシ1001		30	50	50	20	20	20	20	20						
	化合物 (d)	3			3											3
	" (d)		3			3										
	" (f)			3												
	化合物 (f)	3					3									
アクリル系樹脂	" (f)		25													
	" (f)			25												
	" (f)				3											
	トリメチルアセトナト															3
	アクリル															
BF <sub>3</sub> ・モノエチルアミン錯体	イミダゾール															
	γ-ブチロラクトン (1500) 分	20	35	30	15	40	1	60以上	17	50						
	tan δ (180°C) %	4.0	3.1	4.3	2.7	5.0	0.2以下	0.2以下	0.2以下	0.2以下						
	γ-ブチロラクトン (180°C) 分	20以上	20以上	20以上	20以上	20以上	20以上	20以上	20以上	20以上						
	γ-ブチロラクトン (180°C) 分	20以上	20以上	20以上	20以上	20以上	20以上	20以上	20以上	20以上						

特開昭58-21418(B)

以上の実施例および比較例からも明らかなように、本発明のエポキシ樹脂組成物は、ゲル化時間、硬化物の電気的特性、室温安定性ともに優れており、注型用、合使用、成型用等の材料として特に電気的用途に有用なものである。

代理人弁理士 則近 憲 佑 (ほか1名)

BEST AVAILABLE COPY